骨粉中燐酸之有效性與土壤中石灰含量之關係

張　守　敬

石灰對於燐酸有效性之關係，其研究報告之多，在土壤學文獻中，常見不鮮。欲作一詳盡之引述，既不可能，亦非必要，蓋關於此問題之研究，近來已獲有相當之成果，其中奧妙，雖未能洞察無遺，然已可用簡單之數語說明之，但斷章取義，每易發生極大之錯誤。玆將此問題之前人研究成果，作一較有系統的簡明的概觀。

施用石灰於土壤，土壤之性質上常引起二種變化：其一爲土壤pH值之提高，其二爲膠質複雜體之飽和度增加。此二種性質，直接影響土壤對燐酸之溶解作用與固定作用，燐酸之有效性遂亦因此而起變化矣。

1916年Russell及Prescott (22) 二氏發見稀酸與土壤中之燐酸鹽相作用，除溶解作用外，尚有一次生之作用 (Secondary Reaction) 即土壤對已被溶解之燐酸，復起固定作用 (Phosphorus ixation) 是也。其後二十餘年間，學者對此問題之研究，不遺餘力，知燐酸固定作用之機構 (Mechanism) 極爲複雜。Murphy (19) 氏根據前人研究之結果，將固定作用分爲三組：

(一)化學的沉澱(Chemical precipitation)…即與鈣，鐵或鋁化合而沉澱之謂。

(二)燐酸與矽鋁鐵水化膠凝體(Hydrogel)之相互沉澱作用(Mutual precipitation)。

(三)鋁矽酸鹽(Alumino-silicates)對燐酸之吸着作用。

上述三組中，其第二第三兩組之固定作用，在pH 3—6間爲最强，如是固定之燐酸，植物幾不能利用。第一組之固定作用，發生於鹼性反應之時，而其中被鈣離子固定之燐酸，植物甚易利用之。

乾旱或半乾旱境之土壤，及土壤之施用多量石灰者，土中之燐酸，多被鈣所固定。Gaarder及Nielson兩氏(14)曾研究土中有鐵，鋁，鎂，鈉等離子存在時燐酸之性能。Chandler氏(7)曾研究土壤之交換性鹽基對於燐酸之固定作用，發現用不同鹽基以飽和土壤後，其對燐酸固定作用之次序爲：H^+, Ca^{++} Mg^{++} Na^+ (pH值之次序相反)。如土壤爲先除去Al^{+++} Fe^{+++} 離子及無定形之SiO_2者，則其對燐酸固定作用之次序爲 Ca^{++}, H^+, Mg^{++} Na^+ (pH值之次序相反)。Metzger 氏(18)以鉀等離子置換土壤中原有之鈣離子，均能減少其對燐酸之固定作用之力。Bradfield氏(3)謂：當土壤之pH值爲6—10時，如土壤中有二價離子存在，則燐酸多被二價離子所固定。Burd(6)謂土壤加石灰後，不論溶劑之pH值爲多少，土壤燐酸之溶解量，均較不加石灰時爲少。

吾人知鈣之燐酸鹽，甚易溶於酸性溶劑中。因此被鈣固定之燐酸，常可被植物所利用。Teakle氏(25)謂：燐酸鈣不溶於鹼性領域中，若土壤含有多量之鈣時，雖pH爲6亦不溶解。故知即令土壤中有多量之鈣存在，如植物根吸收面(Absorbing Surface)之pH值低於6時，燐酸鈣亦可被植物所利用，故Truog氏 (28) 以pH爲3濃度爲 0.002N 之硫酸緩衝液作爲溶劑，以測土中有效性燐

*本研究之試驗工作，在國立中山大學研究院進行，承鄧植儀陳振鐸謝申諸教授之指示謹此致謝。

酸之含量，如土中$CaCO_3$之含量小於2%時，燐酸幾完全可溶於其中。Heck氏(17)在Wisconsin以0.002N之硫酸測定土壤之有效性燐酸，凡土壤中鈣之含量多時，則燐酸以燐酸鈣之形態存在，而溶解度甚大云。

吾人又知施用石灰於土壤之後，不但使施用之燐肥成為易溶之燐酸鈣，且能使pH提高，令土壤中固定之燐酸，漸漸如前述Murphy氏所云之以第二第三組之形態，變為第一組之形態，而有效性大為增加。故微酸性或中性土壤中之燐酸，其有效性較酸性土壤中者為大，反之，强酸性土壤，施用石灰後，必增進其燐酸之有效性。Askew氏(2)曾測定土壤中存在之燐酸，在酸性或中性之溶劑中之溶解度，得如下之結果：即溶液之pH為2.7—5.5時，其溶解度為最小；如以pH值不同之燐酸溶液加於土壤，則當該等溶液之pH為3.3—5.5時，固定作用最大，超過此值後，固定作用銳減，由此可知土壤之pH值，對燐酸固定作用影響之重要，而為支配其有效性之主要化學因子。此種事實，在田間試驗之報告中，已數見不鮮矣。

但誠如Conner氏(8)所言，考慮燐酸之固定作用，必須兼顧土壤之溶解作用，(Solvent Action)及固定能力(Fixing power)。故燐肥之效果如何，胥視肥料之性質及土壤之性質而言者也。

大概言之，可溶性之燐肥，其有效性之支配因子，以土壤之固定作用為主。難溶性之燐肥，如鹼性爐渣燐礦石等，其有效性之高低，乃土壤之溶解作用與固定作用聯合之結果。Conner氏(8)以燐礦石為試驗，得如下之結果：施用過量石灰於微酸性或中性之土壤中，則燐礦石之溶解度減小，在甚酸之土壤中，稍稍施用石灰，則固定作用之減低量多於溶解作用之減低量，故燐礦石之有效性增加。Cook氏(9)將H^+飽和之土壤及Ca^{++}飽和之土壤加於砂中，以作砂耕試驗。知Ca^{++}飽和之土壤，可減低燐礦石之肥效，而H^+飽和之土壤，則能增進之。Brown氏(4)在Pennsylvania州之試驗結果，知燐礦石之滲透(Penetration)，在酸性土中大，而在中性及鹼性土中小。Crowther氏(10)試驗各種燐礦石及鹼性爐渣中燐酸之收回率(Recovery)，凡燐肥之可溶性大者，在酸性土中之收回率小，反之，可溶性愈小者，在酸性土中之收回率愈大；在中性及石灰性(Calcareous)之土中，則情形反是。Gericke(15)研究土壤中之石灰與燐酸間之反應，其結論謂：土壤施用石灰，似不宜超過中和點，但被石灰固定之燐酸，較被酸性土壤所固定者易為植物所利用，石灰與燐酸之結合，可防止無效性之固定作用(指酸性土之固定作用)，燐酸之活動，不致迅速減低。

關於石灰對於燐肥肥效之研究，以對過燐酸石灰，鹼性爐渣及燐礦石者為多，而對於骨粉者則甚少。上述Cook氏之試驗中，亦曾用骨粉以為試驗材料之一，其結論與燐礦石者相同。Schmidt氏(23)最近之試驗結果，知骨粉之有效性，在酸性土中為最佳，因石灰之施用而遞減，故在含石灰之土壤中，骨粉非有效之燐肥云。

考華南各省之紅壤，反應呈酸性，施用石灰為農事上重要之操作。又紅壤中有效性燐酸含量甚低，必須補給，近年來用骨粉為燐肥者甚多，究竟石灰與骨粉之施用，是否可並行而不悖，抑當予以適當之調整。理論之根據如何，試驗之結果又如何，目前尚乏資料，本研究之目的，擬對

此問題加以探討。

骨粉溶解度之研究

I 試驗之目的

前人研究骨粉之溶解度，多注重其本身之性質，而忽略其與土壤之關係。如能自土壤之性質着眼，從而研究其溶解度，其在農業應用上或有相當參考之價值。土壤性質中與骨粉溶解度有關而較爲重要者有三(1)土壤之pH值(2)土壤中石灰之含量(3)土壤之水分含量。本試驗之目的，擬對其間關係予以探討。

II 試驗方法與結果

(一)pH值與骨粉之溶解度

前人研究骨粉之溶解度，均注意溶解度與溶劑濃度之關係。Dixon (12)氏雖曾就中性酸性鹼性三種情形而論骨粉之溶解而未及溶解度與pH之關係，本試驗設計欲明瞭各種 pH 下骨粉中燐酸之溶解度。

本試驗所用之溶劑有二種

(1) 依照Sörenson之方法，將21.008gm之檸檬酸溶於200cc純粹之 1N之NaOH內，稀釋爲 1000c.c.加不同比例之0.1N HCL或0.1N NaOH，用比色法調整其pH，而成pH爲3.0,4.0,5.0,6.0,7.0，之緩衝液五種。

(2) 依Truog(27)之法配0.002N之硫酸1000c.c.加$(NH_4)_2SO_4$ 3.0gm，其pH爲3.0。然後加不同量之0.1N NH_4OH 溶液，用比色法調整其pH，使pH成爲3.0,4.0,5.0,6.0,7.0,溶劑五種。

上述之溶劑100c.c.，與1.0gm之骨粉混合，時時搖動之，經十八小時後，過濾之，測定濾液之pH及其中燐酸之含量。pH之測定用比色法(30)，燐酸之測定用容量分析(1)或Truog (27) 之比色法，視濾液中所含燐酸多寡而定。其測定之結果如下表：—

表一 骨粉中P_2O_5在不同pH之Na-citrate溶液中之溶解度

溶劑之pH	4.0	5.0	6.0	7.0	水(6.5)
濾液中P_2O_5量(mg)	103.42	52.7	21.7	15.81	痕跡
全P_2O_5之溶解度(%)*	43.1	22.0	87.5	6.6	0
濾液之pH	>7.5	>7.5	>7.5	>7.5	>7.5

* 骨粉中全燐酸(P_2O_5)之含量爲24%

表二 骨粉中P_2O_5在不同pH之0.002NH_2SO_4溶液中之溶解度

溶劑之pH		3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	>8.0	水(6.5)
全P_2O_5之溶解度	p.p.m	14700	10731	7350	3536	3032	554	680
	%	1.470	1.073	0.735	0.354	0.301	0.055	0.068
濾液之pH		—	7.0	6.1	6.6	>7.5	>7.5	>7.5

(二)溶劑中鈣離子之含量與骨粉溶解度之關係

土壤溶液中有種種之鹽基，與膠體表面相吸着之鹽基相平衡。華南之酸性土，多施用石灰，此施用之石灰，一部分成爲交換性鹽基，大部分則成爲 $CaCO_3$ 存在於土壤之中，受土壤中有機物分解，生物分泌或肥料中存在之酸類之作用，漸漸溶解，此等鈣離子，對於骨粉之溶解度必有影響也。

用0.002N.硫酸1000c.c.，加入 $(NH_4)_2SO_4$ 3.0gm.，再加 $CaCl_2$ 6.0gm，取其95c.c.以0.1N.之 NH_4OH 或1N.之 H_2SO_4 逐滴滴入，用比色調整其pH值後，稀釋爲100c.c.。如是配成pH爲3.0，4.0，5.0，6.0，7.0之溶劑各100c.c.。其每100c.c.中含 $CaCl_2$ 580mg。

用此緩衝液各100c.c.與骨粉1.0gm相混合，時時攪動，經十八小時後過濾之，然後分析其濾液中之燐酸含量。其結果如下：—

表三　鈣離子對於骨粉中 P_2O_5 溶解度之關係

溶劑之pH		3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	>8.0	水(6.5)
全 P_2O_5 之溶解度p.p.m.	無 Ca^{++}	14700	10731	7350	3536	3032	554	680
	有 Ca^{++}	10731	8685	4725	949	378	0	0
相差		3936	2146	2625	2587	2654	554	680
濾液之pH		—	6.6	5.5	6.4	7.0	—	—

(三)溶劑之容量與骨粉之溶解度

Tocher氏(26)曾云，在一定溫度之下，燐肥之溶解度，受檸檬酸之絕對量，酸溶液之容積及肥料樣本之數量等三個因子之支配。因此吾人可推測燐肥在土壤中之溶解度，必受土壤水分含量之影響。本試驗之目的，在觀察此種影響，究竟可達於何種程度。

依Sörenson之方法，配置檸檬酸之緩衝液二種：其pH爲3.4及4.7以不同容積與同量之骨粉(1.0gm)相混合，靜止十八小時後過濾之，定量濾液中之燐酸，其結果如下：

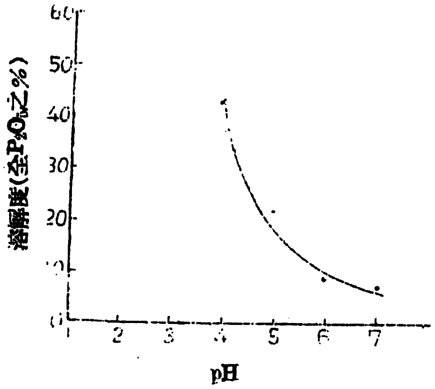
表四　溶劑之容積與骨粉中 P_2O_5 溶解度關係(溶劑pH＝4.7)

骨粉：溶劑	1：1000	1：500	1：250	1：100
濾液中之 P_2O_5 量(mg.)	94.86	90.6	84.5	65.1
全 P_2O_5 之溶解度(%)	39.5	37.5	35.2	27.1

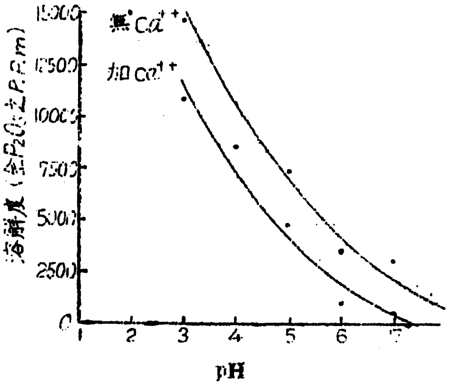
表五　　同上(溶劑之pH爲3.4)

骨粉：溶劑	1：800	1：400	1：200	1：100
濾液中之 P_2O_5 量(mg.)	137.64	135.78	122.76	111.6
全 P_2O_5 之溶解度(%)	57.35	56.5	51.15	46.5

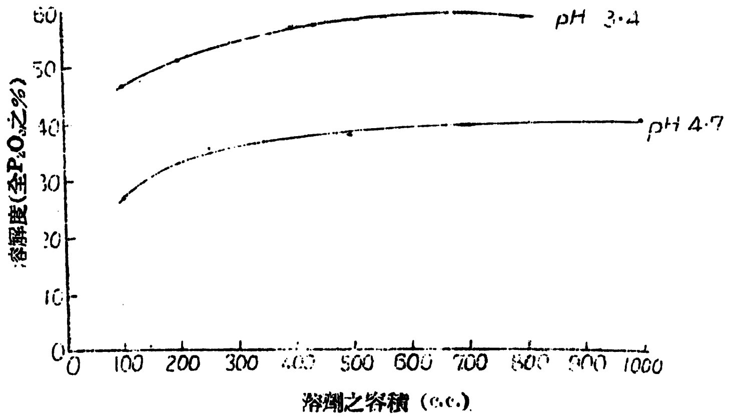
圖一 骨粉中P_2O_5在pH不同之Na-citrate中之溶解度



圖二 骨粉中P_2O_5在不同pH稀硫酸中之溶解度



圖三 骨粉中P_2O_5之溶解度與溶劑容積之關係



(11 討論

茲將上述三個試驗之結果，加以簡單之討論：

骨粉中之燐酸，在檸檬酸鈉溶液中之溶解度，當pH自4.0增至7.0時，由43.1%減至6.6%，其遞減之速率隨pH之上升而逐次遞減。

骨粉中之燐酸，在0.002N.硫酸溶液中之溶解度，不論溶液中有無鈣離子存在，皆隨pH之上升而減少。如pH自3.0增至8.0以上時，如溶液中無鈣離子存在，則燐酸之溶解度自 17400p.p.m (或1.74%)減至554p.p.m (或0.055%)；如溶液中有鈣離子存在時，則自10731p.p.m (或1.073%)減至0.p.p.m (或0%)。其遞減率亦隨pH之上升而逐次減少。

骨粉溶解後，其溶液之pH，皆向鹽基性方面移動。其移動之數值，在pH低之溶劑中較在pH高者為大，與骨粉中燐酸之溶解度趨向相同。蓋骨粉之溶解度愈大，則被溶解之鈣亦愈多，pH值之移動自亦愈大。Pierre 氏 (21)云：二鈣燐酸鹽在酸性土中，具有鹽基性之作用，酸性愈強，則其發揮之鹽基性愈著。三鈣燐酸鹽之中和能力不如二鈣燐酸鹽，因其溶解度較小故也。Pierre氏 (21)

之言，可為此實驗結果之合理說明。

溶劑中有鈣離子存在時，在任何pH下，骨粉內所含燐酸之溶解量均較無鈣離子存在時為低 在pH為7.0以上時，骨粉中燐酸之溶解度殆等於零。鈣離子對於燐酸溶解之抑止作用，當為一種次生作用，即已溶之燐酸，復被鈣離子所沉澱是也。

同量之骨粉與不同容積之溶劑相作用，其溶解度在任何pH下，均隨溶劑容積而增加，此現象可用質量作用定律解釋之。其遞增之數值，則隨容積之增加而遞減。在pH為4.7之溶劑中，當容積自100c.c.至250c.c.時，其溶解度之增加為8.1%，但自500c.c. 增至1000c.c.，溶解度之增加僅為2%，在pH為3.4之溶劑中，當容積由100c.c. 增至200c.c.時，溶解度增加4.6%，但自400c.c.增至800c.c.時，溶解度之增加僅為0.85%耳。

假定每英畝表土之重為2,000,000磅，施用骨粉200磅，則當土壤水分自20%增至60%，骨粉與水分之比率變化，自1/2000變至1/6000，比率甚小。由上述之試驗，吾人可推論在田間土壤水分量變化之範圍內，單就土壤溶液對骨粉之溶解度而言，或無差別。

骨粉中燐酸之有效性與土壤中石灰含量關係之研究

試驗之目的

用單純之化學藥品作為溶劑，以檢定骨粉中燐酸之溶解度，而為其有效性之指標此項方法，只能預示該燐肥供給燐酸予植物之儲能如何，並不能代表其在土壤中之實際效果。吾人如欺欲就數種燐肥，在一種土壤中之效果或一種燐肥在多種土壤中之效果而加以比較，則吾人不僅以明瞭該燐肥之溶解度為滿足，蓋土壤之性質，例如其燐酸固定作用，緩衝能量等等，均對所施燐肥之燐酸有效性有重要之影響。

因此骨粉燐酸之有效性，須另求測驗之法，以下之設計，乃採用Burd氏(5) 研究土壤溶液及Truog(28)研究土壤中有效性燐酸之方法，略加改變而應用者。其目的在求：(一) 土壤施用骨粉後，土壤溶液中燐酸之濃度，與該土壤中石灰含量之關係如何。(二)土壤中石灰含量之多寡，對骨粉中燐酸有效性之影響如何。(三)骨粉態之燐酸與NaH_2PO_4態燐酸在石灰含量不同之土壤中，所表現之性能差別如何。

II 試驗方法及結果

試驗用之土壤，為由頁岩風化之紅壤。其機械組成為砂20.36%，埴土19.19%，粘土57.6% 含二氧化矽58.1%，三氧化物34.35%，pH為5.1。有效性燐酸之含量為39p.p.m。

土壤之處理如下：

(1) 稱土壤七份，每份重100克（烘乾重量為標準），放入七個300c.c.之廣口瓶中，其一加1/48N.之硫酸25c.c.，其二加入2/48N.之硫酸25c.c.，其三為空白，其四，五，六，七各加農用石灰0.1gm, 0.4gm, 0.6gm, 0.9gm。充分混和，然後加不同之水，使100克之烘乾土含水份50%。

(2) 稱土壤七份，如前以酸及石灰處理後，各加KH_2PO_4溶液20c.c.，內含P40gm，再加不同量之水，使100克之烘乾土，含水分50%。

(3) 稱土壤七份，如法以酸及石灰處理之，加水至烘乾土100gm中含水50%，然後各加骨粉0.384gm(含P40mg)，充分混和之。

如是三組共二十一瓶，以凡士林封口，以保持其水份，並放置於保溫箱中(20°C)，經六星期後取出作分析。

自瓶中取濕土75gm(等於烘乾50gm)，作1:5之純水抽出液，測定其中P之含量及pH值。餘下之土，風乾後磨碎，通過2mm.之篩，照Truog(28)之法，定量其所含有效性燐。其結果如下

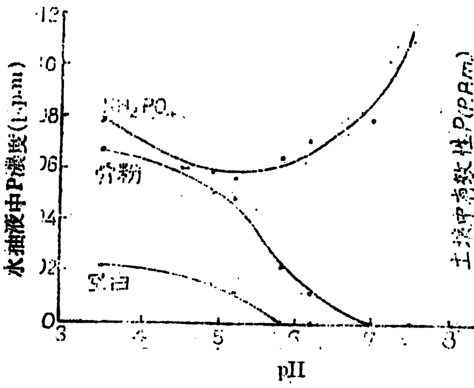
表六 土壤水抽液中P之濃度

土壤處理	2/48N H_2SO_4 25c.c.	1/4N H_2SO_4 25c.c.	空白	石灰 0.1gm	石灰 0.4gm	石灰 0.6gm	石灰 0.9gm
處理後土壤之pH	3.5	4.9	5.2	5.8	6.2	7.0	7.5
未施燐肥者							
抽出液中P之濃度p.p.m.	0.021	0.014	0.011	0	0	0	0
抽出液之pH	3.5	4.9	5.2	5.8	6.2	7.0	7.5
施用骨粉態P 40mg者							
抽出液中P之濃度p.p.m.	0.066	0.05	0.048	0.021	0.011	0	0
抽出液之pH	6.6	6.3	6.6	7.0	7.0	7.2	7.4
施KH_2PO_4態P 40mg者							
抽出液中P之濃度p.p.m.	0.077	0.058	0.056	0.064	0.071	0.079	0.012
抽出液之pH	5.3	5.8	6.4	6.4	6.7	7.1	7.4

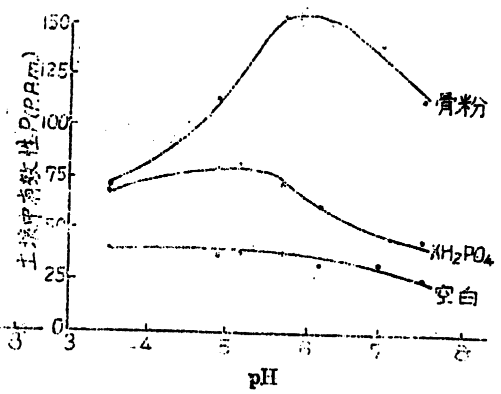
表七 土壤中有效性P之含量

土壤處理	2/48N H_2SO_4 25c.c.	1/4N H_2SO_4 25c.c.	空白	石灰 0.1gm	石灰 0.4gm	石灰 0.6gm	石灰 0.9gm
處理後土壤之pH	3.5	4.9	5.2	5.8	6.2	7.0	7.5
土壤未施燐肥時之有效P (p.p.m)	40	38	39	29	35	34	26
加KH_2PO_4態P 40mg							
土壤中之有效P(p.p.m)	66	79	80	72	62	70	45
增量(p.p.m)	26	41	41	33	(27)	36	19
加骨粉態P 40mg							
土壤中之有效P(p.p.m)	70	113	112	153	146	139	113
增量(p.p.m)	30	75	73	114	111	105	87

圖四 土壤之pH與其水抽液中P之濃度



圖五 土壤之pH與其有效性P含量



III 討論

實驗所用之土壤，其1:5浸出液中P之含量極低，只有0.011p.p.m.。該土壤用酸處理者，其量略有增加，而pH爲3.5時較顯著。該土壤之用石灰處理者，其1:5浸出液中P之含量幾等於零。

土壤施用40mg粉壤態之P者，其1:5浸出液中之P增高至0.048p.p.m.該土壤之用硫酸處理者，其量隨pH之下降而遞增；該土壤之用石灰處理者，則其量隨石灰含量（或pH）之增高遞減，終至於零。

土壤施用40mg. KH_2Po_4 態之燐者，其1:5浸出液中P之含量，增加尤著，達0.056p.p.m.。該土壤之用酸處理者，當pH爲4.9時，其量無顯明之變化，而當pH爲3.5時，則其量增加至0.077p.p.m.。該土壤若以石灰處理，則其量隨石灰含量而遞增至0.12p.p.m.。（其時pH已達7.5）。

因此知水溶態之燐酸KH_2Po_4與骨粉態燐酸，對於土壤溶液中燐酸濃度之影響，大異其趣。

骨粉態之燐酸，對土壤溶液中P之濃度之影響，以土壤溶液之溶解能力爲主，故土壤之pH愈低，則溶解作用愈强，土壤溶液中燐酸之濃度亦愈大。反之，pH愈高，則土壤溶液中燐之濃度愈低，土壤施用石灰後，不僅使pH値升高，阻礙燐酸之溶解作用，且鈣離子對已被溶解之燐酸，發生次生的沉澱作用，使土壤溶液中之燐酸含量，亦切減少。

水溶性之燐肥，對於土壤溶液中燐酸濃度之影響，以土壤之固定作用爲主。當土壤之pH低時，土壤之固定力甚强，施用石灰之後，pH値提高，固定作用大爲減低。雖有鈣離子之次生的沉澱作用，而溶液中之燐酸濃度，仍有顯著的增加。

用0.002N.硫酸溶液與土壤相作用，而測定該土壤中有效性燐酸之量，吾人所得之結果，已見上列之圖表中。

實驗所用之土壤，含有效性P凡39p.pm.。土壤之以石灰處理者，有效效性隨土壤中石灰量有遞減之勢，至石灰施用量爲0.9%(pH=7.5)時，減少達13p.p.m.土壤之用酸處理者，無顯著之變化。

土壤中施 KH_2Po_4 態燐400P.p.m.者，其有效性P之增加只19-41p.p.m.，佔4.75-11.1%。且

其增加之量，不論向酸性方面或鹼性方面，均有遞減之勢（pH＝7.0者例外）。且除表中兩端之數值外，其增量之變化極小。

由此等結果，吾人可得而言者有三點：

1. 此種土壤對燐酸之固定力甚强，此固定力經施用石灰之後，並無顯明之減弱。吾人曾依Heck氏之方法，測定各種情形下此種土壤對燐酸之固定能力，獲有如下之結果：

表八 土壤對於燐酸之固定量

土壤處理	2/48N H_2SO_4 25c.c.	1/48N H_2SO_4 25c.c.	空白	石灰 0.1gm	石灰 0.4gm	石灰 0.6gm	石灰 0.9gm
處理後土壤之pH	3.5	4.9	5.2	5.8	6.2	7.0	7.5
有效性P (p.p.m.) 加P400pp.m.者	82	121	119	110	117	104	82
有效性P (p.p.m.) 未加P者	30	38	40	35	36	34	31
未被固定之P (p.p.m.)	52	83	79	75	81	70	51
被固定之P (p.p.m.)	348	317	321	321	319	330	349

其數值與表七者雖不相同，而其趨向殆爲一致。卽石灰之施用，對燐酸固定作用之抑制能力，雖有而甚微。

2. 反之，如溶液中有多量之鈣離子存在，對已溶解之燐酸，發生沈澱作用，此種次生作用，Burd氏曾强調之。前節骨粉溶解度之研究中，亦有此作用。此作用且往往能遮掩石灰對燐酸固定作用之抑制能力焉。但吾人之實驗，乃在一極端情形下進行者（少量之土，多量之酸溶液）田間之實際情形，或無如是之明顯結果。

3. 土壤之pH降至3.5時，某種物質（大概爲鋁鐵之離子）較爲活動，因而該土壤對燐酸之固定作用爲之增强。

土壤中加骨粉態之P 400p.p.m. 者，其有效燐之增加達30-114p.p.m. 約佔7.5-28.5%，較施用同量之KH_2PO_4者多三倍。而尤有興趣者，施用石灰之土壤，其有效性燐之增加特多。而用硫酸處理者，有效性燐之增量較小，其相差可達84p.p.m. 之多。當pH爲3.5時，骨粉態燐酸之有效度，與KH_2PO_4者相等，在pH爲4.8-5.2時，骨粉態燐酸之有效度爲後者之一倍，pH在5.8以上，爲後者之4-4.5倍。

在說明此現象之前，先引述另一實驗之結果，以爲說明上之輔助。

稱砂100gm.加骨粉0.384gm.混和後，稱取1gm.如前以0.002N.之硫酸200c.c.檢定其可溶性之燐酸。其結果得P 281p.p.m.，約當加入之骨粉中P量之70%。故知骨粉在土壤中，如能保持原來之形態，其有效性甚大。如骨粉被溶解後，其燐效被固定而轉入另一形態，其有效性大不如前。故土壤之施用石灰者，骨粉難於溶解，而得保持原來之形態，其有效性甚大。土壤之以硫酸處理者，骨粉中之燐酸被溶解後，復被土壤所固定，有效性大減，與KH_2PO_4相似。

盆 栽 試 驗

I 試驗之目的

本研究中進行之試驗有二種：(一)爲蕃茄之盆栽試驗，其目的在觀察土壤之 pH與石灰含量對於骨粉燐酸肥效之關係如何。(二)爲大麥之盆栽試驗，其目的在比較骨粉與NaH_2PO_4在不同pH及石灰含量之土壤中，其肥效如何。

II 試驗設計與結果

(一)蕃茄之盆栽試驗

1. 土壤處理分四種：(i)空白 (ii) 加稀硫酸至pH爲4 (iii) 加石灰10gm (pH爲6.0) (iv) 加石灰25gm (pH爲7.0) 每種處理之骨粉施量分三種：(i) 0gm (ii) 2.0gm (iii) 6.0gm 共十二個處理，三重複，共三十六鉢。
2. 每鉢之土壤重5.0Kg.，以 NH_4NO_3及KNO_3總加入N. 1.0gm 及K_2O1.2gm.。
3. 以增城種蕃茄爲指示作物，每鉢一株，三十一年四月十五日定植，至六月十七日各株次第開花，測定其高度，其結果如下：

表九 土壤之pH及骨粉施量對蕃茄生長之關係

土壤之pH		4.0			5.1			6.0			7.0		
每鉢之骨粉量(gm)		0	2	6	0	2	6	0	2	6	0	2	6
蕃茄高度(cm)	第一盆	17	50	39	35	38	52	49	53	59	33	31	49
	第二盆	25	33	51	26	28	47	45	41	63	41	31	42
	第三盆	30	31	51	36	41	45	46	51	49	48	52	32
	平均	24	38	47	32.3	37.7	48.3	47	48.3	57	40.7	38	41
收穫土壤之pH平均值		5.3	5.3	5.5	5.3	5.5	6.0	6.0	6.2	6.5	6.7	6.6	6.7

(二)大麥之盆栽試驗

1. 土壤處理分三種：(i) 空白 (ii) 施石灰24gm (pH 6.5) (iii) 以稀硫處理至pH4.7。每一處理之肥料分 (i) 不施燐 (ii) 施骨粉1.2gm.(=$P_2O_5$1.2gm) (iii) NaH_2PO_4 H_2O 21.2gm (=P_2O_5 1.2gm) 三種。共九處理三重複，凡二十七鉢。
2. 每鉢土重6.0kg，施KNO_3 8.7gm等於N1.2gm K_2O3.4gm 。
3. 每鉢播大麥種子0.5gm三十一年十二月二十一日播種，次年五月一日，各株先後抽穗，測定每鉢之平均高度及其乾物質之重量，其結果如下：

表十 骨粉及NaH_2PO_4在不同pH土壤中對大麥生長之關係

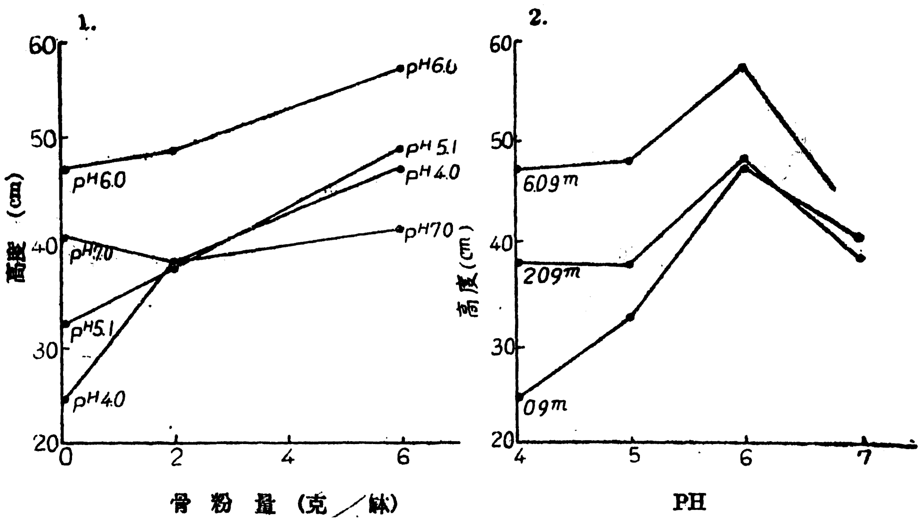
施肥種類	骨	粉		NaH_2PO_4			無	磷	
土壤 pH	6.6	5.2	4.7	6.6	5.2	4.7	6.6	5.2	4.7
高度 (cm)									
第一盆	57	64	57	68	48	32	35	3.6	23
第二盆	53	58	58	58	57	36	37	31	20
第三盆	48	66	61	68	55	38	36	31	20
平均	52.7	63.5	58.7	67.3	53.3	35.3	36.0	32.9	21.0
乾物質重 (gm)									
第一盆	4.0	5.6	2.3	4.9	2.3	1.0	2.4	1.6	0.5
第二盆	4.2	—	2.2	6.9	2.3	1.35	3.5	1.3	0.9
第三盆	2.9	6.9	3.7	9.8	2.3	1.4	1.8	1.2	0.7
平均	3.7	6.25	2.73	7.2	2.47	1.25	2.23	1.37	0.7

今再就二種燐肥在三種不同pH值下，對大麥生長之關係比較之，則如下表：

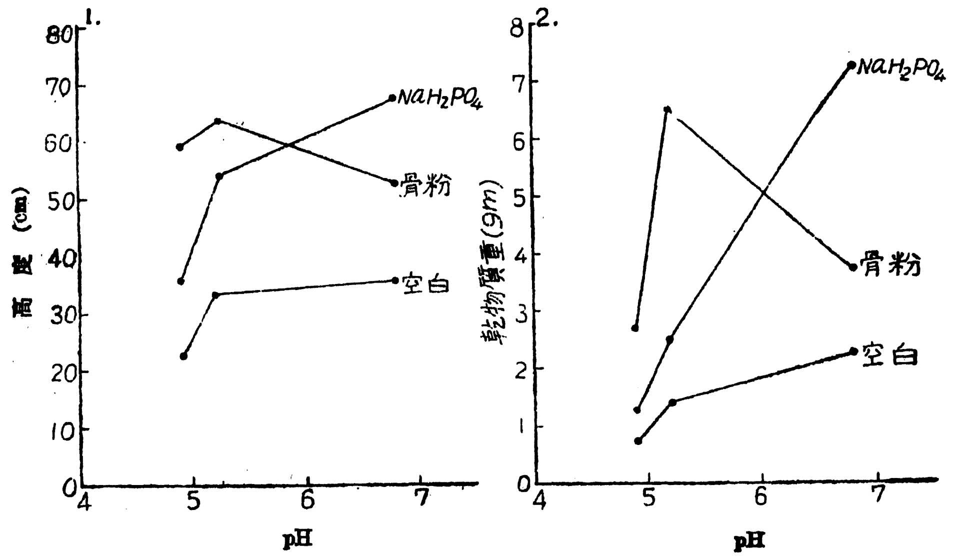
表十一 同上

土壤處理	石灰處理			無處理			硫酸處理		
處理後		6.6			5.2			4.9	
肥料	NaH_2PO_4	骨粉	空白	NaH_2PO_4	骨粉	空白	NaH_2PO_4	骨粉	空白
高度 (cm)									
第一盆	66	75	35	64	48	36	57	32	23
第二盆	68	53	37	58	57	31	58	31	20
第三盆	68	48	36	66	58	31	61	38	20
平均	67.3	52.7	36.0	52.7	53.3	32.7	58.7	35.3	21.0
乾物質重 (gm)									
第一盆	4.9	4.0	2.4	5.6	2.8	1.6	2.3	1.0	0.5
第二盆	6.9	4.2	2.5	2.0	2.3	1.3	2.2	1.35	0.9
第三盆	9.8	2.9	1.8	6.9	2.3	1.2	3.7	1.4	0.7
平均	7.2	3.7	2.23	6.25	2.47	1.37	2.73	1.25	0.7

圖六 土壤之pH及骨粉施量對於番茄生長之關係



圖七 骨粉與NaH_2PO_4在不同pH土壤中對大麥生長之關係



III 討論

就蕃茄栽培之結果而言，當土壤pH爲4.0時，施用2.0—6.0gm 之骨粉，可使蕃茄增長14—23cm，或58.3—95.8%。當pH爲5.1時，可使蕃茄增長 5.4—16cm，或 16 7—43.4%，當pH爲6.0時，可使蕃茄增長1.3—10cm或2.7—17.5%，當pH爲7.0時，骨粉之效應不顯著。可知土壤之pH愈低，骨粉之效應愈顯著。此種效應之程度，隨pH之上升而遞減，蓋骨粉之全溶解度與pH爲反比，土壤溶液供給磷費予植物之量，亦隨pH之降低而增加故也。吾人如依Vanstane氏(29)溶解曲線(Solubility curve)之式樣，就每一pH描成一曲線(如圖六1)則諸曲線之斜度(Slope)之趨向

隨pH值之上升而徐緩，尤爲明顯。

上述之討論，乃就同pH下骨粉之效應而考慮者。如吾人就不同pH下骨粉對作物生產量而考慮之，又可發現另一事實，即當pH自4.0至5.1再至6.0時，不論土壤施用骨粉與否，產量均隨pH上升而有顯著之增加。但施用石灰過多，pH達7.0時。產量顯明地減低(圖六2) 此一現象，其原因在討論骨粉溶解度一節中論之矣。

就大麥盆栽試驗之結果而言，當pH爲4.9時，施用骨粉之結果，可使乾物質增加三倍强，而同量之 NaH_2PO_4 只能增加二倍弱。當 pH爲5.2時，骨粉之施用可使乾物質增加五倍，而NaH_2PO_4只有一倍，而當pH爲6.6時，NaH_2PO_4之效力超過骨粉。前者能使乾物質增加幾三倍，而後者只有一倍。即在酸性土中，骨粉之肥效大於NaH_2PO_4，而當土壤近於中性時，則反是。

再就一種肥料在不同pH下之效應而言，NaH_2PO_4之效應隨pH之上升而增加。但在骨粉則不然，超過6.6時則又銳減，其趨勢與蕃茄盆栽試驗之結果相同。

田 間 試 驗

吾人已知土壤施用石灰超過一定限度時，骨粉之肥效降低，本試驗之目的，在觀察具有相當石灰含量之微酸性土壤，施用石灰與不施用石灰，對於骨粉燐酸之有效性如何。

本試驗所用之圃場，爲經過多年耕種之旱田，pH爲6.3有效性燐之含量爲48p.p.m。

1" 試驗方法與結果

(一)處理分四種

1. 每一小區施石灰600gm
2. 每一小區施石灰600gm及骨粉200gm
3. 每一小區單施骨粉200gm
4. 不施石灰及骨粉

隨機排列重複五次

(二)每小區之面積爲1/120畝(3×0.25＝50方市尺)施茶麩1000gm以爲基肥(內含N 1.95%, $P_2O_5$0.45%, K_2O1.73%)

(三)大麥種子之播種量，每小區爲50.gm條播五行，行距1.2市尺

茲將試驗結果錄下，並用變量分析法，測定各處理間產量之差異顯著性。

表十二 石灰對於骨粉中燐酸有效性之關係——田間試驗大麥產量

處理	各小區之產量及其平均 (斤/小區)						每畝斤數
	I	II	III	IV	V	平均	

藁　　重

石灰	5.125	6.25	4.875	5.5625	3.3125	5.025	603
無石灰無骨粉	7.6875	4.2875	6.3125	7.435	7.3125	6.685	802
石灰＋骨粉	6.875	6.56	8.0	5.5625	7.3125	6.85	822
骨粉	8.625	7.6875	6.5625	7.6875	5.8125	7.275	873

實　　重

石灰	2.875	3.0	2.875	2.5625	2.4375	2.75	330
無石灰無骨粉	3.125	2.375	2.8125	3.065	3.0625	2.9255	351
石灰＋骨粉	3.125	2.875	3.375	2.8125	3.0625	3.05	366
骨粉	3.125	3.0625	2.9375	3.3125	2.9375	3.025	364

表十三　各處理之產量比較表——藁重(斤/畝)

處理	每畝斤數	石灰區與他區差	無石灰無骨粉區與他區差	石灰骨粉區與他區差
石灰	603			
無石灰無骨粉	802	199 *		
石灰，骨粉	822	119 *	20	
骨粉	873	170 *	71	51

表十四　各處理之產量較表——實重(斤/畝)

處理	每畝斤數	石灰區與他區差	無石灰無骨粉區與他區差	石灰骨粉區與他區差
石灰	330			
無石灰無骨粉	351	21 **		
石灰，骨粉	364	34 **	13	
骨粉	366	36 **	15	2

註：** 示 P=0.01 之顯著水準　　*示P=0.05之顯著水準

III 討論

就四種處理而言，骨粉單用區之產量最高，骨粉與石灰混用區次之，空白區又次之，石灰單用區最少。

依據統計分析之結果，知石灰單用區與任何一種處理之間，均有極顯著之差異。空白區與骨粉單用區之差異，骨粉單用區與骨粉石灰混用區間之差異均不顯著。

按本試驗所用之土壤，已經多年之耕作，pH值為6.3，含有效性P48p.p.m.尚稱豐富，故施用

骨粉之後，雖有效應，而差異之顯著性不大。該種土壤施用石灰後，土壤中燐酸之供給量減少甚鉅，產量之差異極爲顯著。但土壤施用骨粉者既有多量之燐酸供給，故石灰對燐酸有效性之抑止作用，在作物產量上所表現者，並不顯著。

全試驗之討論——結論

在本章中，吾人將前述諸試驗之結果，逐條列下，然後作一綜合之探討，俾對骨粉燐酸之有效性與土壤中石灰含量之關係，有一完整之理解。

1. 骨粉中燐酸之溶解度與溶劑之pH值爲反比(圖一，二，表一，二)

2. 在任何pH下，鈣離子均能與已溶解之燐酸發生次生的沈澱作用，在pH值高時其力尤强(圖二，表三)

3. 施用骨粉之土壤，其土壤溶液中P之濃度，與pH爲反比；但施用KH_2PO_4者，與pH爲正比。(圖四，表六)

4. 此種土壤對燐酸之固定力甚强，施用石灰後，對該土壤原來之固定力確有減少之功，但並不大，如有多量之酸與土壤作用，致溶液中有多量之鈣離子時，反能沉澱一部分之燐酸，使石灰對固定作用之抑止能力爲之匿而不顯。(表八)

5. 骨粉源之燐酸以Truog之方法衡之，有效性極大。故土壤之以石灰處理者，因其能保持此形態，故有效性甚大，但施用石灰過多，鈣離子亦能顯示沉澱作用，酸性土壤能將骨粉溶解，此溶解之燐酸復被固定而轉入另一種存在形態，其有效性大減，與施用KH_2PO_4者相同。(圖五表八)

6. 蕎麥盆栽試驗之結果，知施用骨粉之效應，在酸性土顯著而在中性土不顯著。但就絕對的產量而言，不論施用骨粉或否，其產量均隨pH之增高而增加，但pH達7.0時產量復減。(圖六表九)

7. 大麥盆栽試驗之結果，知在酸性土中，骨粉之效能較NaH_2PO_4爲大，接近於中性時則反是。(圖七，表十一)

8. 大麥之產量在施用NaH_2PO_4者，隨pH上升而增。但施用骨粉者則至pH爲6.6時產量復減。(圖七，表十)

9. 田間試驗之結果，知pH爲6.3之土壤，施用石灰之後，產量有顯著之減低。此種土壤如施以多量之骨粉，則石灰對燐酸有效性之抑止作用，在產量上所表現者不顯著。(表十三，十四)

由上述種種試驗之結果，吾人已可明瞭土壤中石灰之含量與骨粉燐酸有效性之關係。茲再就下列諸問題而討論之：

1. 施骨粉及NaH_2PO_4於土壤中後，土壤溶液中燐酸之濃度以及該燐肥有效性與土壤中石灰含量之關係，其趨向何以不一致？

土壤溶液中燐酸濃度，乃一定條件下，該土壤中溶解作用與固定作用平衡時之濃度。溶解作

用强或固定作用弱，則土壤溶液中燐酸之濃度大。反之，則濃度小。施用骨粉之後，支配土壤溶液之濃度者，以溶解作用爲主，故燐酸之濃度與pH爲反比。施用KH_2PO_4之後，支配土壤溶液中燐酸之濃度者，以固定作用爲主，故與pH爲正比。

固定作用之力量在pH低時較强，故KH_2PO_4之有效性隨 pH 之上升而增加。但在定量分析時所應用之多量酸溶液，能產生多量鈣離子，對已溶之燐酸，有次生之沉澱作用，此一作用，往往掩去因pH上升而減少之固定作用，故有效性燐酸又隨石灰含量之增加而遞減。但被石灰所沉澱之燐酸，較易爲植物利用。

骨粉之燐酸幾乎大部可溶於0.002N 之硫酸中，在 pH高之土壤中，因溶解作用小，故可保持骨粉原有之形態，而有效性甚大。在pH 低之土壤中，因溶解之結果，而燐酸被固定爲另一種難溶之形態，有效性大減。但多量之石灰，亦有顯著之沉澱作用，故當土壤自pH3.5至5.2時，骨粉中燐酸之有效性急增，自此以後，及因石灰含量之增加而徐徐遞減。

上述一段，乃對化學分析所得結果之解釋。以下吾人將加入植物之作用，一并考慮土壤中石灰含量與骨粉燐酸有效性之關係。

2. 土壤溶液中燐酸之濃度，能否表示該土壤供給植物以燐酸之能力。

Parker氏(20)曾研究各種土壤溶液中燐酸之濃度，發現其與燐肥之效應無相關之關係。在水耕試驗時，知培養液中PO_4之濃度達於0.25p.p.m時，植物能達於良好之生長。而在實際之土壤中，其PO_4之濃度達於0.1p.p.m者亦可得良好之生長。在吾人之試驗中，土壤之用骨粉處理者，骨粉之施量雖高於盆栽時多倍，而其1:5抽出液中燐酸之濃度極爲稀薄，甚至於無。然在大麥盆栽中，其生長可以極佳。因此知在某種情形之下，土壤溶液中燐酸之濃度，實不足以指示該土壤供給燐酸之能力。其理由可如下解釋之。

前節中云，土壤溶液中燐酸之濃度，乃溶解作用與固定作用之結果。亦即表示一定時間內，該土壤能供給燐酸於溶液中之强度 (Intensity) 。但土壤栽培植物後，情形廻異：

1. 燐酸離子在土壤溶液中之分布，本非均匀，在土粒附近者濃度大，離土粒愈遠，其濃度愈小，植物之根毛貼近土粒，故雖在稀薄之土壤溶液中，亦能吸收較多之燐酸。

2. 植物之根，分泌酸類，溶解土粒，使土粒附近之溶液中燐酸之濃度更大。換言之，土壤燐酸存在之形態，如並非極難溶者，則不管土壤之性質如何，植物自身能直接溶解吸收之，即土粒與根毛實已形成一個組織 (System) 矣。

3. 植物既有吸收能力，故能與固定作用相競爭，而獲得燐酸也。

4. 植物之根除能溶解燐酸外，尙能溶解其他物質，如此產生之離子，可與燐酸發生次生的沉澱作用——此種物質之最主要者爲$CaCO_3$。

故知土壤供給植物以燐酸之能力，視乎其所含燐酸存在之形態與含量及$CaCO_3$之含量與分布。故從土壤溶液之濃度以考察土壤供給燐酸之强度，乃自一靜態而言者。但土壤眞正供給植物以燐酸之能力如何，似應從其動態考察。

Truog 氏之方法，可告知吾人以土壤中有效性燐酸之全量，故為一較可靠之測定方法。但如土壤中石灰之含量極大，則在Truog 氏之定量方法中常顯示極大之次生沉澱作用。但在正常之栽培中，其程度當無若是其大。蓋因植物之吸收，與沉澱作用相競爭，而石灰之效果，不能如Truog氏方法中之發揮充分。

至於土壤中所含燐酸之形態及含量與土壤液中燐酸濃度之關係如何，吾人同意Parker 氏之見解(20)，即就同一土壤而論，燐酸之形態與含量與土壤溶液中燐酸之濃度，有直接之關係。但性質不同之土壤(例如石灰含量不同)，二者間未必有一定之關係也。

3. 土壤之pH及石灰含量對於骨粉供給燐酸予植物之强度(Intensity)及持續力 (Duration) 之關係如何：

施用骨粉於酸性土壤中，因土壤對骨粉之溶解作用甚强，故供給燐酸于植物之强度極大。但溶解之燐酸大部為土壤所固定，而成另一難為植物利用之形態，故其效力之持續不大。在pH高之土壤中，骨粉之溶解度小，故供給燐酸之强度亦小，但骨粉能保持原來之形態，故其供給燐酸之持續力甚久。

NaH_2PO_4或KH_2PO_4之情形則異於是。因固定作用隨pH上升而減，故在酸性土中，其供給燐酸予植物之强度與持續力均小，在pH高之土中，二者均較大。

吾人已知植物之生長所必需之燐酸供給强度，並不甚大，故除非土中有多量之$CaCO_3$存在，致其供給强度極小時，持續度實為對於植物生長更重要之因子。

大麥盆栽試驗中，當pH低時，骨粉供給燐酸予植物之强度與持續力均較NaH_2PO_4為大，故生長較好。反之當pH高時，NaH_2PO_4供給燐酸予植物之强度與持續力均有增加，而骨粉之持續力雖增加，强度則銳減，骨粉之效反不若NaH_2PO_4矣。在蕃茄之試驗中，當pH達7.0時，產量減低，其故亦為骨粉受土壤pH及石灰含量之影響，而供給燐酸予植物之强度減退故也。

基於上述之理由今對吾人所研究之問題下一結論：

土壤對於骨粉之溶解作用，與其pH為反比，且在任何pH下，鈣離子均有與燐酸發生次生的沉澱作用之可能。故土壤中石灰含量愈多，骨粉供給植物以燐酸之强度愈小。

骨粉態之燐酸有效性甚大，在酸性而固定力强之土壤中，由於溶解之結果，骨粉態之燐酸可轉化為另一種植物所難以利用之形態。土壤中石灰含量愈多，骨粉之燐酸益保持原來之形態，而為植物徐徐利用。即其强度雖小，而其持續力則甚久。故除非土壤中石灰含量過多，且骨粉之施用量太小，則土壤之適當石灰狀態，使骨粉對於植物之生長有良好之效果。

參 考 文 獻

1. A. O. A. C. 1935. Method of Analysis
2. Askew, H. O. 1934. Soil phosphate studies 1; Solubility of phosphate and fixation of added phosphate at varying pH values. N. Z. J. Sci. Tech. 16 : 145–153
3. Bradfield, R. 1935. Factos affecting the reaction of phosphate by clay (Trans. 3rd Cong. Soil Sci. Vol. 1)
4. Brown, L. A. 1935. A study of phosphorus penetration and availability in soil Soil Sci. 39 : 277–287
5. Burd, J. S. 1928 An important aspect of soil solution research. Proc. and papers of Ist. Intern. Cong. Soil Sci. pp. 350–57
6. Burd, J. S. 1939 The use of chemical data in the prognosis of phosphate deficiency in soil. Hilgardia 5 : 323–330

7. Chandler, W. V. 1941. Phosphorus adsorption by five Alabama soils as influenced by reaction, base saturation and free sesquioxides. J. Amer. Soc. Agron. 33:

8. Conner, S. D. 1934. Efficiency of phosphate fertilizers as affeeted by distribution in the soils. Amer. Ferti. 8 : 9-20

9. Cook, R. L. 1935. Divergent influence of degree of base saturation of soil on the availabiity of native soluble rock phosphate J. Amer. Soc. Agron. 27 : 297-311

10. Crowther, E. M. 1934. The fertilizer value of basic slags and other phosphates Agr. Progress 11 : 99-105

11. Das. Surendralal 1930. An improved method for the determination of available phosphate of soil. Soil Sci. 30 : 33-48

12. Dixon, J. K. S. 1905 The citric solubility of phosphoric acid. Journ. Agr. Sci. Vol. 1 Part4.

13. Fischer, R. A. 1935. Statistical methods for research workers

14. Gaarder, T. and O. G. Nielson. 1936 Die Bildung der Phosphosaure in Erdboden, II. Untersuchungen westnorwegen.

15. Gericke, S. 1940. Investigations on the reaction between phosphoric acid and lime in the soil (Bodenkunde und Pflanzenernahrung 17 : 147-169

16 Hibbard, R. L. 1937. Availability of plant nutrients. Proc. of Soil Sci. of Amer. 2 :

17. Heck, A. H. 1934. Phosphate fixation anc penetration in soils. Soil Sci. 37 : 343-355

18. Metzger, W. H. 1940. Significance of adsorption or surface fixation of phosphorous by some soils of the praire group. J. Amer. Soc. Agron. 32 :

19. Murphy. H. F. 1939. The role of kaolinite in phosphate fixation. Hilgardia, 5 : 343-382

20. Parker, F. W. 1928. Recent studies on the phosphate content of soil solution and its reaction to the phosphorus nutrition of the plant. Trans. Ist. Inter. Cong. Soil Sci.

21. Pierre. W. N. 1934. The effect of mono-di-tri-calcium phosphates on the reaction of soils of different degrees of acidity. J. Amer. Soc. Agron. 26 : 278-88

22. Russel, E. J. and Prescott, J. A. 1916 The reaction between dilute acidand the phosphate compound of the soil. J. Agr. Sci. Vol.3

23. Schmitt, L. 1940. The action and after effects of bone meal in relation to lime status of the soil. Bodenkunde und Pflanzenernahrung 17 : 147-169

24. Spencer, V. E. and R. Stewart. 1934. Phoaphate studies 1 Soil penetration of some organic and inorganic phosphorous. Soil Sci. 38 : 56-79

25. Teakle, L. J. H. 1928. Phosphate in the soil solution as affected by reaction and cation concentration in soils. Soil Sci. 25 : 145-162

26. Tocher, J. F. 1922. The citric solubility of mineral phosphates, Journ. Agr. Sci. Vol. 12

27. Troug, E. 1930. The determination of the readily available phosphorus of soil. J. Amer. Soc. Agron. 22 ; 874-882

28. Troug, E. 1936. Availability of essential soil elements-arelative matter. Proc of soil sci. soc. Amer. 3 : 135-142

59. Vanstone, E. 1925. A new method of evaluating basic slags and mineral phpsphates Journ. Agr. Vol. 15

30. Wright, H. W. 1934. Soil Analysis